










## Process for the preparation of acrylic acid esters and/or methacrylic esters of polyoxyalkylenes and their uses

**Patent number:** EP0999229  
**Publication date:** 2000-05-10  
**Inventor:** GRUENING BURGHARD DR (DE); HILLS GEOFFREY (DE); JOSTEN WOLFGANG DR (DE); SCHAEFER DIETMAR DR (DE); SILBER STEFAN DR (DE); WEITEMEYER CHRISTIAN DR (DE)  
**Applicant:** GOLDSCHMIDT AG TH (DE)  
**Classification:**  
- **International:** C08G65/332; C12P7/62  
- **European:** C08G65/332D; C12P7/62  
**Application number:** EP19990121018 19991021  
**Priority number(s):** DE19981050541 19981103

### Also published as:

 US6268521 (B1)  
 JP2000143795 (A)  
 CA2288388 (A1)  
 DE19850541 (C1)

### Cited documents:

 WO9711982  
 US5736606  
 XP002129901  
 JP10150981  
 XP002129899  
more >>

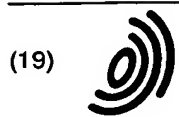
**Report a data error here**

### Abstract of EP0999229

Acryloyl and/or methacryloyl compounds (I) of polyoxyalkylenes obtained by esterification or ester exchange of (meth)acrylic acid or (meth)acrylic esters with polyoxyalkylenes in the presence of an enzyme catalyzing esterification or ester exchange are claimed. Acryloyl and/or methacryloyl compounds (I) of polyoxyalkylenes obtained by esterification or ester exchange of (meth)acrylic acid or (meth)acrylic esters with polyoxyalkylenes of formula (II) in the presence of an enzyme catalyzing esterification or ester exchange are claimed;  $R_{<1>} = H$  or an e-valent, optionally branched, cyclic, unsaturated and/or aromatic hydrocarbon group, optionally substituted aromatic, carbohydrate or carbohydrate derivative;  $R_{<2>} = 1-24C$  alkyl(ene) or optionally substituted phenyl with up to 24 C;  $R_{<3>} = H$  or a monovalent organic group;  $a = 0-3$ ;  $b, d = 0-100$ ;  $c = 2-12$ ;  $e = 1-30$ ;  $(b + d) = 4-200$ ; in which there is at least one OH group per molecule and polyoxyalkylene segments  $(C_2H_4-aR_{<2>}aO)_b$  and  $(C_2H_2cO)_d$  are in random sequence. An Independent claim is also included for the preparation of (meth)acryloyl compounds (I) by (meth)acrylation of 5-100% of the OH groups.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 999 229 A1

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
10.05.2000 Patentblatt 2000/19

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C08G 65/332, C12P 7/62

(21) Anmeldenummer: 99121018.8

(22) Anmeldetag: 21.10.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 03.11.1998 DE 19850541

(71) Anmelder: Goldschmidt AG  
45127 Essen (DE)

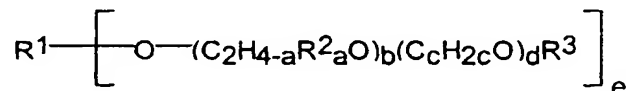
(72) Erfinder:

- Grüning, Burghard, Dr.  
45134 Essen (DE)
- Hills, Geoffrey  
45355 Essen (DE)
- Josten, Wolfgang, Dr.  
53639 Königswinter (DE)
- Schaefer, Dietmar, Dr.  
45529 Hattingen (DE)
- Silber, Stefan, Dr.  
47804 Krefeld (DE)
- Weitemeyer, Christian, Dr.  
45134 Essen (DE)

## (54) Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern von Polyoxyalkylenen und deren Verwendung

(57) Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur enzymatischen Herstellung von Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern von Polyoxyalkylenen sowie deren Verwendung.

Die Acryloyl- und/oder Methacryloylverbindungen von Polyoxyalkylenen sind erhältlich durch ein Verfahren zur Ver- oder Umesterung von Acryl- und/oder Methacrylsäure oder Acryl- und/oder Methacrylsäureestern in Anwesenheit eines die Ver- oder Umesterung katalysierenden Enzyms mit Polyoxyalkylenen der allgemeinen Formel (I)



wobei

R<sup>1</sup> = ein Wasserstoff, ein e-bindiger, gegebenenfalls verzweigter, cyclischer, ungesättigter und/oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, ein gegebenenfalls substituierter Aromat, ein Kohlenhydrat oder Kohlenhydratderivat ist,  
R<sup>2</sup> = gleiche oder verschiedene Alkylreste oder Alkylenreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituierte Phenylreste mit bis zu 24 Kohlenstoffatomen,  
R<sup>3</sup> = ein Wasserstoffrest oder ein einwertiger organischer Rest,

a = 0 bis 3,

b = 0 bis 100,

c = 2 bis 12,

d = 0 bis 100,

e = 1 bis 30,

die Summe (b + d) = 4 bis 200 ist,

wobei pro Molekül wenigstens eine OH-Gruppe vorhanden ist,

und die Reihenfolge der Polyoxyalkylensegmente (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-aR<sup>2</sup><sub>a</sub>O)<sub>b</sub> und (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>cO)<sub>d</sub> beliebig ist.

EP 0 999 229 A1

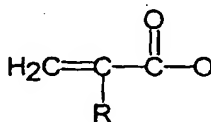
## Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern von Polyoxyalkylenen in Anwesenheit eines die Ver- oder Umesterung katalysierenden Enzyms sowie deren Verwendung.

[0002] Unter den Rohstoffen zur Herstellung von Polymerprodukten hat die Verarbeitung von Acrylmonomeren in den letzten Jahren eine stürmische Entwicklung genommen. Acrylmonomere finden überwiegend Einsatz bei der Herstellung von Fasern, Dispersionen, Lackrohstoffen, Klebstoffen und thermoplastischen Massen. Geringere Mengen dienen als Ausgangsstoffe für unterschiedliche chemische Synthesen.

[0003] In diesem Zusammenhang sind auch Polymere auf Basis von Acryl- und/oder Methacryloylpolyoxyalkylenen von zunehmendem Interesse. Durch gezielte Variation der Polyoxyalkyleneinheiten können Monomere mit einem maßgeschneiderten Löslichkeitsverhalten erhalten werden, die dann allein oder in Kombination mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen zu Polymeren abreagieren können. Solche Verbindungen finden dann beispielsweise Verwendung als Hilfsstoffe zur Formulierung wäßriger Tinten, wie in der DE-A-196 54 752 beschrieben wird. Ein weiteres Einsatzgebiet solcher Verbindungen ist in der Dispergierung von Pigmenten zur Bereitung wasserverdünnbarer Beschichtungsstoffe zu suchen, wie dies in EP-A-0 803 556 und JP-A-092 670 34 beschrieben wird. Somit ist es nicht überraschend, wenn Acryl- und/oder Methacryloylpolyoxyalkylene auch kommerziell erhältlich sind (Fa. Nippon Oil and Fats Co.).

[0004] Im Sinne dieser Erfindung ist unter "Acryl" oder "Methacryl" ein Radikal der allgemeinen Formel



zu verstehen, wobei R = CH<sub>3</sub> oder H ist.

[0005] Verfahren zur Herstellung von Acryl- und/oder Methacryloylpolyoxyalkylenen sind bereits beschrieben.

[0006] Neben Verfahren zur Ver- und Umesterung von Acrylaten und/oder Methacrylaten, die im wesentlichen den literaturbekannten Herstellungsverfahren für Carbonsäureester entsprechen, wie sie beispielsweise in J. March, Advanced Organic Chemistry, Wiley, 1992 beschrieben sind, sind im Zusammenhang mit der Modifizierung von Polyoxyalkylenen auch speziell angepasste Verfahren bekannt.

[0007] Man geht dabei oftmals von hydroxyfunktionellen Vorstufen aus und führt die Acryl- und/oder Methacryloylgruppe durch Veresterungs- oder Umesterungsverfahren, ausgehend von den entsprechenden Acryl- und/oder Methacrylsäureestern oder Acryl- und/oder Methacrylsäuren, ein. Im Regelfall werden dabei Metallsalze oder deren organische Komplexe oder Säuren verwendet. So beschreibt die DE-A-19 535 936 beispielsweise die Acrylierung von Polyetherpolyolen unter Katalyse von p-Toluolsulfonsäure und unterphosphoriger Säure unter Einsatz eines Schleppmittels und zusätzlicher Radikalfänger bei Temperaturen von 80 - 100 °C. Dieses und analoge Verfahren werden im Regelfall bei Temperaturen von oberhalb 80 °C, insbesondere oberhalb 100 °C, durchgeführt und bedürfen einer zusätzlichen Stabilisierung des Reaktionsgemisches durch Radikalfänger (zum Beispiel Methylhydrochinon), um eine unerwünschte Polymerisation der Acryloyl- und/oder Methacryloylverbindungen bei diesen Temperaturen verlässlich zu unterdrücken. Der Katalysator muß anschließend für viele Anwendungsgebiete entfernt oder aber zumindest neutralisiert werden, um unerwünschte Folgereaktionen zu vermeiden. Dies erfordert einen aufwendigen Aufarbeitungsprozeß, indem man Metalloxide, Metallhydroxide oder entsprechende Salze der Metalle beziehungsweise der als Katalysator verwendeten Säuren bildet und anschließend im Regelfall abfiltriert. Derartige Filtrationen acryl- und/oder methacryloylhaltiger Reaktionsgemische sind technologisch und arbeitssicherheitstechnisch aufwendig und häufig langwierig. Bedingt durch die hohe Temperatur sind so hergestellte acryl- und/oder methacryloylfunktionelle Verbindungen häufig intensiv gefärbt (gelb bis braun-schwarz). Dies ist für eine direkte Verwendung solcher Acryl- und/oder Methacryloylverbindungen in Anwendungen mit erhöhten Anforderungen mit Bezug auf die Färbung der eingesetzten Rohstoffe oft prohibitiv (zum Beispiel Verwendung als Reaktivverdünner in strahlenhärtenden Klarlacken oder Verwendung als Rohstoff für Polyacrylate für die Kosmetikindustrie).

[0008] Um einige der oben beschriebenen Nachteile zu umgehen, beschreibt US-A-4 528 334 wie in einer Eintopfreaktion die Polymerisation von Acrylsäure in Gegenwart von Polyoxyalkylenen durchgeführt werden kann, wobei man durch Temperaturen oberhalb 145 °C die Bildung entsprechender polyoxyalkylenmodifizierter Polyacrylsäure erreicht. Bei diesem Verfahren sind ebenfalls die benötigten hohen Temperaturen als nachteilig zu nennen. Außerdem würde beim Einsatz weiterer Monomere aus der wichtigen und weitverbreiteten Familie der Acryl- und/oder Methacrylsäureester eine unkontrollierbare Folge von Umesterungsreaktionen stattfinden, die das Verfahren somit mit Bezug auf seine

Variabilität sehr einschränken.

[0009] Um auch unter milden Reaktionsbedingungen zu zufriedenstellenden Ausbeuten zu kommen, bedient man sich häufig besonders reaktiver Acryl- und/oder Methacrylsäurederivate. Umsetzungen von Polyoxyalkylenverbindungen mit Acryl- und/oder Methacrylsäurehalogeniden, im Regelfall -chloride, werden u. a. in Polym. J., Vol. 17, 827 ff., Polym. Bull., Vol. 15, 425 ff. und Colloid Polym. Sci., Vol. 275, 227 - 233 beschrieben.

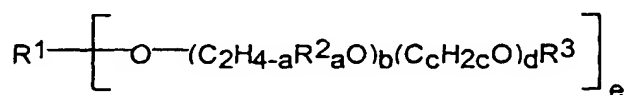
[0010] Die Reaktion von Acryl- und/oder Methacrylsäureanhydriden mit Polyoxyalkylenverbindungen wird in Macromolecules, Vol. 30, 6489 - 6493 beschrieben.

[0011] Diese Verfahren sind insbesondere durch die Handhabbarkeit der reaktiven Acryl- und/oder Methacrylsäurehalogenide und -anhydride in ihrem Einsatzspektrum begrenzt. Speziell die Anforderungen an die Lagerungsbedingungen, den notwendigen Ausschluß geringster Feuchtigkeitsspuren und auch an die allgemeinen Arbeitsschutzbedingungen sind so hoch, daß einer kommerziellen Nutzung solcher Verfahren ein oft nicht zu gerechtfertigender Aufwand gegenübersteht.

[0012] R. Tor, Enzyme Micro. Technol., 1990, Vol. 12, April, S. 299 - 304, beschreibt die enzymatisch katalysierte Umesterung von Acryl- und Methacrylmonomereestern zur Herstellung von Hydroxy- und Dihydroxyalkylacrylaten und -methacrylaten ohne Bildung von Di- oder Triacrylat und -methacrylaten. Insbesondere werden 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl- und 1,2-Dihydroxypropylester von Acrylsäure und Methacrylsäure untersucht.

[0013] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung einer vereinfachten Veresterung oder Umesterung von Acryl- und/oder Methacrylsäure oder Acryl- und/oder Methacrylsäureestern mit Polyoxyalkylenen sowie in der Bereitstellung der so erhältlichen Reaktionsprodukte. Ein solches Herstellungsverfahren soll insbesondere eine deutlich hellere Farbe der Reaktionsprodukte ermöglichen, die Bildung von Nebenprodukten (aufgrund unselektiver Katalyse) vermeiden, eine unkomplizierte Entfernung des Enzymkatalysators vom Produkt ermöglichen und unerwünschte und unkontrollierte radikalische Polymerisationen der Acryl- und/oder Methacryloylverbindungen vermeiden. Das Verfahren soll weiterhin keinerlei aufwendige Aufarbeitungsschritte benötigen und außerdem sollen auch keine arbeitssicherheitstechnischen Nachteile entstehen, wie sie bei der Verwendung sehr reaktiver Acryl- und/oder Methacrylsäurederivate auftauchen.

[0014] Die vorstehend genannte Aufgabe wird gelöst durch Acryloyl- und/oder Methacryloylverbindungen von Polyoxyalkylenen, erhältlich durch ein Verfahren zur Ver- oder Umesterung von Acryl- und/oder Methacrylsäure oder Acryl- und/oder Methacrylsäureestern in Anwesenheit eines die Ver- oder Umesterung katalysierenden Enzyms mit Polyoxyalkylenen der allgemeinen Formel (I)



wobei

$R^1$  = ein Wasserstoff, ein e-bindiger, gegebenenfalls verzweigter, cyclischer, ungesättigter und/oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, ein gegebenenfalls substituierter Aromat, ein Kohlenhydrat oder Kohlenhydratderivat ist,

$R^2$  = gleiche oder verschiedene Alkylreste oder Alkylenreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituierte Phenylreste mit bis zu 24 Kohlenstoffatomen,

$R^3$  = ein Wasserstoffrest oder ein einwertiger organischer Rest,

$a$  = 0 bis 3,

$b$  = 0 bis 100,

$c$  = 2 bis 12,

$d$  = 0 bis 100,

$e$  = 1 bis 30,

die Summe  $(b + d) = 4$  bis 200 ist,

wobei pro Molekül wenigstens eine OH-Gruppe vorhanden ist

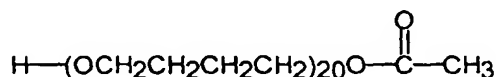
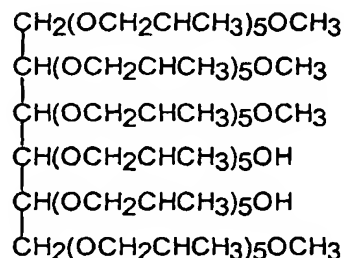
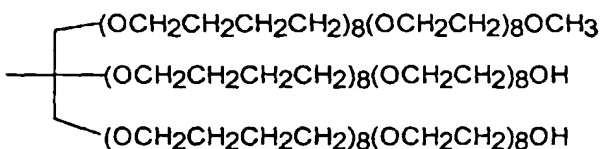
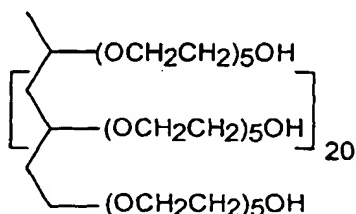
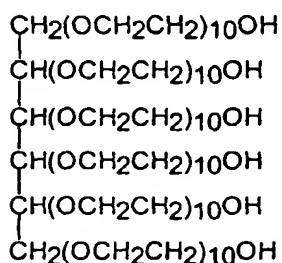
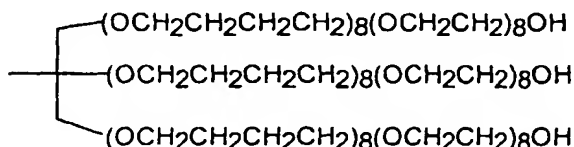
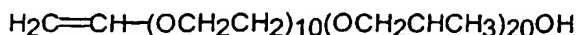
und die Reihenfolge der Polyoxyalkylensegmente  $(C_2H_4 - aR^2_aO)_b$  und  $(C_cH_{2c}O)_d$  beliebig ist.

[0015] Der Index  $a$  kann in einem Polymer verschiedene Werte annehmen. Damit soll ausgedrückt werden, daß geeignete Polyoxyalkylene sowohl zum Beispiel Homopolymere von Ethylenglykol, Copolymere von Ethylenglykol und 1,2-Propylenglykol, aber auch ein mehrfaches Copolymer aus mehr als zwei Monomeren, wie Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol und 1,2-Butylenglykol, sein können. Unabhängig davon kann auch der Index  $c$  in einem Polymer verschiedene Werte annehmen, so daß zum Beispiel mehrfache Copolymere zusätzlich mit 1,4-Butylenglykol aufgebaut sein können. Die Copolymere können statistisch oder blockweise aufgebaut sein.

[0016] Es ist dem Fachmann geläufig, daß die Verbindungen in Form eines Gemisches mit einer im wesentlichen

durch statistische Gesetze geregelten Verteilung vorliegen. Die Werte für die Indices b und d stellen deshalb Mittelwerte dar. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung beträgt die Summe  $(b + d) = 8$  bis 120.

[0017] Beispiele von Polyoxyalkylenen, die erfindungsgemäß durch enzymatisch katalysierte Ver- oder Umeesterung mit Acryl- und/oder Methacrylsäureestern oder Acryl- und/oder Methacrylsäure umgesetzt werden können, sind:



[0018] Die erfindungsgemäßen Acryl- und/oder Methacryloylpolyoxyalkylene zeichnen sich dadurch aus, daß wenigstens ein Acryl- und/oder Methacrylsäurerest pro Molekül enthalten ist. Besonders bevorzugt ist es, wenn 5 bis 100 % der Hydroxygruppen acryliert und/oder methacryliert sind.

[0019] Die Reihenfolge der Bestandteile der Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyoxyalkylene, wie sie durch die Indices b und d angegeben ist, ist im Sinne der vorliegenden Erfindung beliebig und umfaßt insbesondere Blockcopolymerer ebenso wie statistische Polymergruppen sowie deren Kombinationen.

[0020] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung besteht in dem Verfahren zur Herstellung der obengenannten Reaktionsprodukte.

[0021] Das Verfahren zur Herstellung von Acryl- und/oder Methacryloylverbindungen durch Umsetzung von Acryl- und/oder Methacrylsäure und/oder Acryl- und/oder Methacrylsäureestern in Anwesenheit eines die Ver- oder Umeesterung katalysierenden Enzyms mit einem Polyoxyalkylen der allgemeinen Formel I, insbesondere bei niedrigen Temperaturen (20 bis 100 °C, bevorzugt 40 bis 70 °C) und milden Bedingungen, ist vorteilhaft aufgrund der helleren Farbe des Produkts, der Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten, die andernfalls zum Beispiel von chemischen Kataly-

satoren stammen können, der unkomplizierten Entfernung des Enzymkatalysators vom Produkt und der Vermeidung unerwünschter und unkontrollierter radikalischer Polymerisation der Acryl- und/oder Methacryloylverbindungen.

[0022] Der Kern der vorliegenden Erfindung besteht somit in der Synthese von Acryl- und/oder Methacryloylverbindungen mit Enzymen, insbesondere Hydrolasen, die als Katalysatoren für Ver- beziehungsweise Umesterungsreaktionen unter geeigneten Bedingungen fungieren, insbesondere Lipasen, Proteasen und Esterasen.

[0023] Durch die Verwendung von Enzymen als Veresterungs- beziehungsweise Umesterungskatalysatoren zur Herstellung von Acryl- und/oder Methacryloylpolyoxyalkylenen können eine Vielzahl der Nachteile der oben genannten und vergleichbarer Verfahren beseitigt werden. Man arbeitet bei niedrigen Temperaturen; somit ist die Gefahr einer unerwünschten Polymerisation der Acryl- und/oder Methacryloylverbindungen stark zurückgedrängt. Es ist kein Einsatz besonders reaktiver Acryl- und/oder Methacrylsäurederivate wie -halogenide oder -anhydride notwendig und das als Katalysator verwendete Enzym ist leicht abtrennbar.

[0024] Die Acrylierung und/oder Methacrylierung verläuft am besten mit hohen Ausbeuten mit Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure als Donormolekülen, insbesondere Methyl-, Ethyl- oder Butylacrylat und/oder Methacrylat.

[0025] Enzyme, die beispielsweise als Katalysatoren eingesetzt werden können, sind Hydrolasen, insbesondere Esterasen, Lipasen und Proteasen. Die Enzyme können in reiner Form oder in immobilisierter Form auf einem Träger, auf dem sie chemisch oder physikalisch gebunden sind, eingesetzt werden. Die Menge des Enzymkatalysators beträgt insbesondere, bezogen auf das eingesetzte modifizierte Siloxan, 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%. Die Reaktionszeit hängt von der verwendeten Menge und der Aktivität des Enzymkatalysators ab und beträgt beispielsweise bis zu 48 Stunden, vorzugsweise bis zu 24 Stunden.

[0026] Um unter einfachen Reaktionsbedingungen schnell zu hohen Umsetzungsgraden zu kommen, ist es vorteilhaft, einen Überschuß von wenigstens 10 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und/oder deren entsprechenden Estern (als Donoren) in der Reaktionsmischung zu verwenden.

[0027] Das Produktionssystem läßt sich entweder durch einen Rührkesselreaktor oder einen Festbettreaktor charakterisieren. Der Rührkesselreaktor kann mit einer Vorrichtung zum Abdestillieren des aus dem Acryl- und/oder Methacrylsäuredonor freigesetzten Alkanols beziehungsweise des aus der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure freigesetzten Wassers ausgestattet sein.

[0028] Die Reaktion wird durchgeführt, bis der gewünschte Umsatz erreicht wird. Eine Reaktionsführung mit gleichzeitiger Destillation wird bevorzugt, weil die Entfernung des Reaktionswassers bzw. Reaktionsalkanols zu höheren Umsätzen in kürzeren Reaktionszeiten aufgrund der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts führt.

[0029] Um möglichst hohe Umsetzungsgrade zu erreichen, ist die Entfernung des Reaktionswassers bzw. -alkanols notwendig.

[0030] Nach beendeter Umsetzung kann der Enzymkatalysator durch geeignete Maßnahmen, wie Filtrieren oder Dekantieren, abgetrennt und gegebenenfalls mehrmals eingesetzt werden.

[0031] Der Festbettreaktor ist mit immobilisierten Enzymen bestückt, wobei die Reaktionsmischung durch die mit Katalysator gefüllte Säule gepumpt wird. Mit einem auf einem Träger immobilisierten Enzym ist es auch möglich, die Reaktion in einem Wirbelbett durchzuführen.

[0032] Die Reaktionsmischung kann kontinuierlich durch die Säule gepumpt werden, wobei mit der Fließgeschwindigkeit die Verweilzeit und damit der gewünschte Umsatz zu steuern ist. Es ist auch möglich, die Reaktionsmischung im Kreislauf durch die Säule zu pumpen, wobei auch unter Vakuum das Reaktionswasser bzw. -alkanol gleichzeitig abdestilliert werden kann.

[0033] Andere Methoden zur Entfernung des Reaktionswassers bzw. -alkanols können auch verwendet werden, z. B. Absorption oder Pervaporation.

[0034] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in der Verwendung der erfindungsgemäßen Acryloyl- und/oder Methacryloylverbindungen als Haupt- oder Nebenbestandteil zur Herstellung und/oder Stabilisierung von Dispersionen (fest/flüssig ebenso wie flüssig/flüssig), als Haupt- oder Nebenbestandteil in strahlenhärtenden Beschichtungen, insbesondere in transparenten Klarlacken und als Haupt- oder Nebenbestandteil zur Herstellung von Polymeren mittels radikalischer Polymerisation.

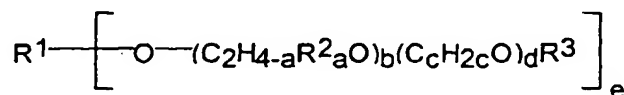
#### Ausführungsbeispiel

[0035] 282 g eines Polyoxyalkylens der allgemeinen Formel  $H_2C=CH-CH_2-(OC_2H_4)_{13,5}-OH$  wurden mit 226 g Butylmethacrylat und 10 g Novozym® 435 auf 70 °C erwärmt. Unter Vakuum (20 bis 40 mbar) wurde das freigesetzte Butanol abdestilliert. Nach 16 h Reaktionszeit betrug der Umsatz 99 %. Der Katalysator wurde abfiltriert und überschüssiges Butylmethacrylat abdestilliert. Das Produkt war das reine Methacryloylpolyoxyalkylen.

#### Patentansprüche

1. Acryloyl- und/oder Methacryloylverbindungen von Polyoxyalkylenen erhältlich durch ein Verfahren zur Ver- oder

Umesterung von Acryl- und/oder Methacrylsäure oder Acryl- und/oder Methacrylsäureestern in Anwesenheit eines die Ver- oder Umesterung katalysierenden Enzyms mit Polyoxyalkylenen der allgemeinen Formel (I)



wobei

$R^1$  = ein Wasserstoff, ein e-bindiger, gegebenenfalls verzweigter, cyclischer, ungesättigter und/oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, ein gegebenenfalls substituierter Aromat, ein Kohlenhydrat oder Kohlenhydratderivat ist,

$R^2$  = gleiche oder verschiedene Alkylreste oder Alkylenreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituierte Phenylreste mit bis zu 24 Kohlenstoffatomen,

$R^3$  = ein Wasserstoffrest oder ein einwertiger organischer Rest,

$a$  = 0 bis 3,

$b$  = 0 bis 100,

$c$  = 2 bis 12,

$d$  = 0 bis 100,

$e$  = 1 bis 30,

die Summe  $(b + d) = 4$  bis 200 ist,

wobei pro Molekül wenigstens eine OH-Gruppe vorhanden ist,

und die Reihenfolge der Polyoxyalkylensegmente  $(C_2H_4 - aR^2_aO)_b$  und  $(C_6H_2cO)_d$  beliebig ist.

2. Methacryloyl- und/oder Acryloylverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe  $(b + d) = 8$  bis 120 ist.
3. Verfahren zur Herstellung von Methacryloyl- und/oder Acryloylverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 % der Hydroxygruppen acyliert und/oder methacryliert sind.
4. Verfahren zur Veresterung oder Umesterung von Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure oder Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern in Anwesenheit eines die Ver- oder Umesterung katalysierenden Enzyms mit Polyoxyalkylenen der allgemeinen Formel (I).
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Enzym Hydrolasen, insbesondere immobilisierte Enzyme einsetzt, die ausgewählt sind aus Lipasen, Esterasen oder Proteasen.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionen bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100 °C, insbesondere 40 bis 70 °C durchführt.
7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Acryl- und/oder Methacrylsäuredonor Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester der Methacryl- und/oder Acrylsäure einsetzt.
8. Verwendung von Acryloyl- und/oder Methacryloylverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Haupt- oder Nebenbestandteil zur Herstellung und/oder Stabilisierung von Dispersionen.
9. Verwendung von Acryloyl- und/oder Methacryloylverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Haupt- oder Nebenbestandteil in strahlenhärtenden Beschichtungen.
10. Verwendung nach Anspruch 9 in transparenten Klarlacken.
11. Verwendung von Acryloyl- und/oder Methacryloylverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Haupt- oder Nebenbestandteil zur Herstellung von Polymeren mittels radikalischer Polymerisation.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 12 1018

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X,D	WO 97 11982 A (BASF LACKE & FARBEN ;KRANIG WOLFGANG (DE); LOBERT MARTIN (DE)) 3. April 1997 (1997-04-03) * Ansprüche 1,3,5,10 *	1,2,9-11	C08G65/332 C12P7/62
X,D	US 5 736 606 A (WAKABAYASHI SHIGEMI ET AL) 7. April 1998 (1998-04-07) * Anspruch 1 * * Beispiel 1 * * Spalte 2, Zeile 60 - Zeile 65 *	1,8	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199833 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1998-379985 XP002129901 & JP 10 150981 A (TOYO INK MFG CO LTD), 9. Juni 1998 (1998-06-09) * Zusammenfassung *	1,2,11	
X	DIE MAKROMOL. CHEMIE- RAPID COMMUNICATIONS, Bd. 2, Nr. 6/7, August 1981 (1981-08), Seiten 427-434, XP002129899 * Tabellen 1,3 *	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)  C08G C12P
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, no. 21, Mai 1985 (1985-05) Columbus, Ohio, US; abstract no. 183757u, NITTO ELECTRIC CO. LTD.: Seite 473; XP002129900 * Zusammenfassung * & JP 59 220196 A (NITTO ELECTRIC CO. LTD.)	1-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>7. Februar 2000</b>	Prüfer <b>O'Sullivan, T</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>*****</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p>			

EPO FORM 1603 03.92 (P04003)



**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 1018

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-02-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9711982	A	03-04-1997	DE	19535936 A	03-04-1997
			EP	0852593 A	15-07-1998
			JP	11512757 T	02-11-1999
US 5736606	A	07-04-1998	JP	9183926 A	15-07-1997
			DE	19654752 A	03-07-1997
JP 10150981	A	09-06-1998	KEINE		
JP 59220196	A	11-12-1984	JP	1483637 C	27-02-1989
			JP	63029996 B	16-06-1988

EPO FORM P441

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82